

УДК 541.20

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РАБОТ
ПО РАСЧЕТАМ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ**

Ч. Коулсон*

В основу статьи положена обзорная лекция на конференции по атомной и молекулярной физике в Манчестере в апреле 1969 года.
Библиография — 29 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	554
2. Круг обсуждаемых вопросов	555
3. Методы подхода к решению задачи	556
4. Типы приближений	557
5. Как представлять молекулярные орбитали	559
6. Несколько слов об интегралах	561
7. Дальнейшие приближения	562
8. Пример пиррола	564
9. Мысли о будущем	564

1. Введение

В настоящее время для многих целей необходимы сведения о кривых или поверхностях потенциальной энергии молекул в тех областях, где трудно осуществить прямые измерения, а также для систем из атомов, которые не всегда можно наблюдать на опыте. Так, например, для понимания экспериментов по рассеянию с малыми энергиями нужно располагать данными о резонансных состояниях N_2^- . Ряд задач требует знания потенциальных энергий при очень близком столкновении ядер ($He+He$) или умения судить о стабильности короткоживущих молекулярных промежуточных продуктов (CH_2), время жизни которых столь мало, что обычные измерения провести не удается. До появления в последние 10 лет больших вычислительных машин теоретические расчеты с точностью того же порядка, как дают физико-химические измерения (т. е. 1—2 ккал), не были возможны. Однако теперь положение изменилось и теоретические расчеты начинают давать информацию, которая может быть очень полезна для экспериментаторов. Одним из примеров этого является проведенный Филлипсоном¹ расчет энергии системы He при малых межъядерных расстояниях, который показал, что прежние эксперименты Эмдера не столь удовлетворительны, как принято было думать, привел к другой интерпретации измерений и дал возможность правильно понять характер взаимодействия $He-He$. Другим примером является структура метиленового радикала CH_2 , которому приписывают важную роль во многих органических реакциях. Вопрос о том, является ли основное состояние этой системы синглетным при угловой конфигурации или триплетным при линейном строении был решен на основании расчета. Наличие таких возможностей, открывшихся в ряде областей, представляющих интерес для химиков, делает целесообразным

* Phys. Bull., 22, 16 (1971), пер. с англ. А. П. Клягиной под ред. М. Е. Дяткиной.

рассмотрение современного состояния точных расчетов молекулярных структур. Это и составляет цель настоящей статьи.

Прежде всего, однако, следует заметить, что в квантовой механике иметь дело с молекулой гораздо труднее, чем с атомом или атомным кристаллом. В атоме имеется один доминирующий центр сил, относительно которого движутся электроны,— ядро, а в молекуле, для которой электронный гамильтониан принимает форму

$$H = \sum_i - \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a,i} \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

где электроны помечены индексом $i = 1, 2, \dots$ и ядра — индексами a, β, \dots с зарядом ядра Z_a, \dots , содержитя несколько ядер, так что орбитали являются не одноцентровыми, а многоцентровыми. Это чрезвычайно увеличивает трудности их описания. С другой стороны, в кристаллическом твердом теле описание электронного движения проводится благодаря использованию теоремы Блоха скорее как для атома, чем для молекулы (например, в так называемой модели ячеек).

2. Круг обсуждаемых вопросов

Рассмотрим теперь, какие вопросы мы задаем в современных расчетах молекулярного строения. Мы можем составить такой список, например, приведенный в табл. 1, поместив обсуждаемые вопросы для удоб-

ТАБЛИЦА 1

Свойства, вычисляемые при расчетах электронного строения молекул

Большие эффекты	Малые эффекты
Форма и геометрические параметры Энергия образования Распределение заряда и дипольный момент Спиновая плотность и параметры спектров ЭПР УФ-спектры: энергии и интенсивности Взаимодействие ближнего порядка Реакционная способность	Константы спин-спинового взаимодействия в ЯМР Константы ядерного квадрупольного взаимодействия и другие данные микроволновых исследований Взаимодействие электронного и колебательного движений Свойства, проявляющиеся в электрическом и магнитном полях, например, поляризумости, восприимчивости, эффекты Керра и Фарадея Взаимодействие дальнего порядка

ства в один из двух столбцов. Этот список не полон, но он позволяет различить, что можно назвать большими и малыми эффектами. Большие эффекты в первом столбце являются свойствами, сильно зависящими от энергии; их адекватное рассмотрение требует знания полной молекулярной волновой функции. Малые же эффекты во втором столбце связаны по существу с возмущениями, налагаемыми на волновую функцию, которую часто нет необходимости знать с «химической» точностью. В последнем случае обычно пользуются методами теории возмущений, даже если, как это часто случается в настоящее время, отказываются от трудно осуществимого суммирования во втором и более высоких порядках теории возмущений и решают соответствующие уравнения, возникающие в теории возмущений, с помощью какой-нибудь разновидности вариационной техники.

Мы не будем здесь касаться вопросов, вошедших во второй столбец. Это означает, что нашим отправным пунктом должно быть волновое уравнение Шредингера $H\Psi = E\Psi$. Если мы сможем решить его адекватно, то мы сумеем удовлетворительно охарактеризовать все большие эффекты.

3. Методы подхода к решению задачи

Если мы намереваемся решать уравнение $H\Psi = E\Psi$, то неизбежно основной вычисляемой величиной является энергия. В ходе решения мы получим также приближенную волновую функцию и, исходя из нее, сможем найти интересующие нас свойства. Непосредственному вычислению других свойств, кроме энергии, посвящено очень мало работ, хотя начало этому было недавно положено в работе Вайнхольда², в которой оценивались пределы значений ряда свойств.

Принципиальные трудности при решении волнового уравнения обусловлены наличием в гамильтониане (1) членов электрон-электронного взаимодействия $1/r_{ij}$. Если бы эти члены удалось удалить, то переменные в уравнениях можно было бы разделить, и решение в рамках метода одноэлектронных молекулярных орбиталей было бы полным и относительно простым. Поэтому были сделаны попытки рассмотреть эти члены как возмущение. Шварц и др. (например, Мидтдал³) показали, что для двухэлектронного атома уравнения теории возмущений могут быть адекватно решены вплоть до 10 порядка, что позволяет найти значение энергии с точностью до 21 порядка по параметру разложения в теории возмущений. К сожалению, однако этот метод не применим к молекулам, за исключением таких простых систем как H_2 .

Можно надеяться, что в будущем будут использованы некоторые методы вторичного квантования⁴ с применением операторов создания-уничтожения (аннигиляции), столь привычных для физиков-теоретиков. Пока еще трудно судить об их практической ценности, поскольку численные значения многих появляющихся при этом интегралов не известны и настоящая проверка не возможна. Можно добавить, что доказательств существования в молекулах эффектов, действительно обусловленных взаимодействием многих частиц пока очень мало, хотя некоторые переходы, наблюдаемые в УФ-спектрах лучше всего описываются как наложение двух одновременных «полуэлектронных» переходов. Не исключено, что в длинных полиеновых цепях ($C_{2n}H_{2n+2}$) возможны «плазменные» колебания, а в некоторых типах больших молекул может появляться электрическая сверхпроводимость⁵, но доказательства этого пока еще отнюдь не убедительны.

Все это означает, что мы должны прибегнуть к привычному вариационному принципу Рэлея. Мы вводим пробную функцию Ψ , содержащую столько параметров, сколько считаем необходимым или достаточным и затем подбираем значения этих параметров так, чтобы отношение Рэлея

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau \left| \int \Psi^* \Psi d\tau \right| \quad (2)$$

было стационарным. Вполне естественно, что чем более гибкой мы сделаем нашу пробную функцию, тем ближе мы сможем подойти к истинному значению энергии в нашей задаче. Кроме того, при выборе формы Ψ мы стараемся использовать всю нашу химическую и физическую интуицию, так как это значительно ускоряет приближение рэлеевского отношения к истинному значению энергии.

4. Типы приближений

Вернемся теперь к молекулярному гамильтониану (1). Возможно много путей его трактовки, каждый из которых соответствует определенному типу приближения. Особого внимания заслуживают четыре подхода, применяющиеся в последнее время.

Метод атомов в молекуле. Отметим прежде всего, что если записать гамильтонианы для каждого из отдельных атомов А, В, С..., то мы автоматически учтем многие, но не все члены молекулярного гамильтониана (1). Итак, не входя в детали, запишем

$$H = \sum H_{\text{атом}} + V_{\text{взаимодейств.}},$$

где V обозначает все члены H , которые не вошли в $\sum H_{\text{атом}}$. V включает притяжение электронов, связанных с атомами В, С..., к ядру a . Если бы величиной V можно было пренебречь, мы могли бы записать волновую функцию в виде

$$\Psi = \mathcal{A} \cdot \mathcal{A}_{n(1)}(1, 2 \dots k) \cdot B_{n(2)}(k + 1 \dots) \cdot C_{n(3)} \dots \quad (3)$$

где \mathcal{A} — антисимметризующий оператор, $\mathcal{A}_{n(1)}(1, 2 \dots)$ — волновая функция электронов 1, 2... k в состоянии $n(1)$ атома А и т. д. Более общей формой (3) является форма, в которой мы смешиваем сложные функции указанного типа для ряда состояний атомов $n(1)$, $n(2)$... и кроме того, для ряда ионизованных состояний А, В, С... Тогда мы должны записать:

$$\Psi = \sum a_{n(1)n(2)} \mathcal{A} \{ A_{n(1)}(1 \dots) \ B_{n(2)}(k + 1 \dots) \ C_{n(3)} \dots \} \quad (4)$$

Такой тип функции представляет собой обобщение функции, использованной в первой работе в области квантовой химии: в исследовании молекулы H_2 в работе Гайтлера и Лондона, опубликованной в 1927 г. Однако, как показал Моффит⁶, этот метод и сам по себе пригоден для расчетов, поскольку он приводит непосредственно к энергии связи при отделении энергий отдельных атомов. Поэтому такой подход был назван методом «атомов в молекуле». К сожалению, однако, он мало развивается. Это объясняется двумя причинами. С одной стороны, обычно нет достаточных экспериментальных данных об энергиях различных состояний атомов в разных степенях ионизации, что позволило бы избежать вычисления относительно больших энергий отдельных атомов и осуществить расчет относительно небольшой энергии связи с помощью теории возмущений. С другой стороны, интегралы перекрывания между орбиталями двух атомов не являются пренебрежимо малыми и могут иногда достигать значений порядка 0,7. Отсутствие ортогональности между орбиталями, составляющими (4), приводит к появлению в выражении для энергии членов, соответствующих многократным перестановкам электронов, что чрезвычайно усложняет анализ. Обо всем этом следует пожалеть, поскольку, если бы мы имели достаточную информацию об изолированных атомах мы могли бы ограничить наши вычисления только расчетом взаимодействия между ними и вычислять таким путем энергию связи и энергию возбуждения с хорошей точностью. Однако, несмотря на попытки Харли, Араи и др. улучшить положение, этот тип приближения, по-видимому, сталкивается с трудностями, которые очень трудно преодолеть.

Одноцентровые приближения. Другим приближением, которое на некоторое время привлекло значительное внимание, было одноцентровое приближение, где волновая функция представляется в полярных коор-

динатах с центром у одного из атомов. Это позволяет избежать вычисления многоцентровых интегралов, обычно встречающихся в молекулярных расчетах, но метод не позволяет учесть граничные условия⁷ — наличие разрыва непрерывности градиента Ψ около других ядер. Тем не менее, по-видимому, можно использовать атом Ne в качестве исходной точки для рассмотрения CH_4 ⁸ или даже HF. Однако, несмотря на прилагаемые усилия, высокой точности в такого рода расчетах достичь не удалось. Кроме того, метод, вообще, не пригоден для больших молекул. (Какой объединенный атом можно использовать в качестве отправной точки в случае молекулы хлорбензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$?). Поэтому в настоящее время этот метод применяется редко.

Сфериодальные координаты. Для двухатомных молекул наиболее удобными являются сфероидальные координаты: $\xi = (r_a + r_b)/R$, $\eta = (r_a - r_b)/R$, φ — азимутальному углу относительно оси АВ, соединяющей ядра, где r_a и r_b — расстояния данной точки от А и В, а R — расстояние между А и В. Первые действительно точные расчеты с использованием таких координат были проведены Джеймсом и Кулиджем⁹ для H_2 еще в 1933 г. Дальнейшим развитием этого метода явились работы Колоса и Волниевича¹⁰, которые получили более точное значение энергии диссоциации, чем известное в то время экспериментальное значение. Помехой для более широкого применения этого метода является трудность приспособления координат, столь естественных для двухцентровых систем сил, к многоатомным молекулам. Однако сфероидальные координаты, несомненно, представляют наилучшую систему для расчета, например, взаимодействия Не—Не на небольших расстояниях или резонансных состояний H_2 .

Метод молекулярных орбиталей. Остается один тип приближения, универсальность и относительная простота которого обеспечили ему неизменное преобладание в течение последних 25 лет. Это — метод молекулярных орбиталей, точный молекулярный аналог метода самосогласованного поля (ССП) для атомов. В этом приближении мы размещаем электроны на многоцентровых орбиталах, учитывая принцип Паули путем использования Ψ в форме детерминанта. Так же, как в атомах, наличие спиновой мультиплетности приводит к сумме детерминантов. Так же, как в атомах, мы где только можно учитываем любую пространственную симметрию. В случае атомов это симметрия трехмерной группы вращений, при которой одним из примеров является классификация состояний на u , g (нечетные и четные). В случае молекул, для которых симметрия определяется симметрией точечной группы ядерного остова, подход того же типа осуществляется путем использования неприводимых представлений соответствующей группы.

Проиллюстрируем это на двух примерах. Сначала рассмотрим молекулу H_2 , у которой имеется только два электрона. Она изоэлектронна атому Не. Так же как простейшим описанием атома гелия является $1s^2$, показывающее, что оба электрона описываются одной и той же сферически симметричной орбитальной волновой функцией, простейшим описанием H_2 будет символ $1\sigma_g^2$, означающий, что оба электрона описываются одной и той же молекулярной орбитальной функцией 1σ . Эта молекулярная орбиталь (МО) является аксиально симметричной (символ σ) и четной по отношению к инверсии в центре молекулы (индекс g). Распределение электронной плотности на одной из этих МО представлено в виде контуров на рис. 1¹¹. Полная электронная плотность молекулы равна просто этому удвоенному значению. Вторым примером является молекула Li_2 с шестью электронами. Эти 6 электронов размещаются на трех МО и электронная конфигурация представляется в виде

$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2$. На рис. 2¹² изображено результирующее распределение электронной плотности молекулы. Наиболее выгодные энергетически орбитали $1\sigma_g$ и $1\sigma_u$ являются почти точно симметричной и антисимметричной комбинациями внутренних $1s$ орбиталей двух атомов и приводят к симметричному распределению электронной плотности вокруг каждого из ядер. Связь в химическом смысле обусловлена, таким образом, парой электронов на орбитали $2\sigma_g^2$, их зарядовое облако весьма напоминает электронное облако молекулы H_2 на рис. 1, но более размазано в пространстве (и поэтому является более диффузным).

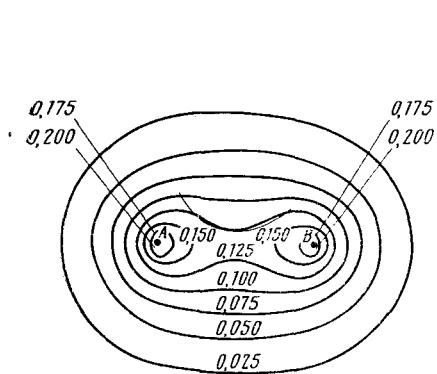


Рис. 1

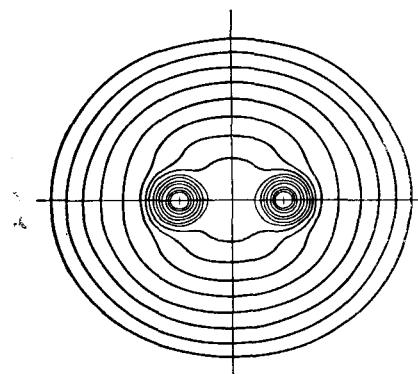


Рис. 2

Рис. 1. Контуры электронной плотности (масштаб произвольный) для самой низкой по энергии молекулярной орбитали в H_2 (по Коулсону¹¹)

Рис. 2. Полная электронная плотность для основного состояния Li_2 с конфигурацией $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2$ (по Уолу¹²)

В следующем разделе мы рассмотрим, как представить эти МО наилучшим образом. Но прежде следует добавить, что так же как и в атомах, такая одноконфигурационная волновая функция может быть довольно хорошим представлением истинной волновой функции молекулы, особенно для основных состояний. Однако для достижения максимальной точности, необходимо к одноконфигурационной волновой функции добавить функции, представляющие другие (возбужденные) конфигурации той же симметрии. В настоящее время уже не является необычным привлечение для построения наилучшей приближенной волновой функции до 50 различных конфигураций. При выборе этих дополнительных конфигураций большие преимущества может дать химическая интуиция, позволяющая сэкономить много часов машинного времени.

5. Как представлять молекулярные орбитали

Если мы остановились на методе МО, то главной задачей является отыскание способа представления любых МО. Для атомов вполне приемлемы численные таблицы функций самосогласованного поля, поскольку необходимо указывать только радиальные части орбиталей. Однако в случае молекул, где такого упрощения нет, необходимо иметь какое-то аналитическое представление орбиталей. В редких случаях, как указывалось выше, можно использовать сфероидальные координаты. Однако чаще прибегают либо к атомным орбиталям (АО), либо к их выражению в виде гауссовых функций. Прежде всего, каждую МО χ_i следует представить в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) в

форме $\chi_i = \sum_r C_{ri} \varphi_r$. Число атомных орбиталей в базисном наборе (суммарность всех φ_r) должно быть, по крайней мере, равно числу орбиталей, заполненных в соответствующих атомах, причем обычно (но не всегда) в качестве орбиталей используются или привычные функции слейтеровского типа (ФСТ) или, что лучше, аналитические приближения к истинным атомным орбиталям самосогласованного поля Хартри — Фока. В последнее время, однако, стало очевидным, что лучшие результаты получаются не с минимальными, а с расширенными базисными наборами, которые обеспечивают большую гибкость функции МО как около атомов, так и между ними. Особенно существенно расширение базиса при рассмотрении возбужденных состояний, так, например, в случае молекул, содержащих атом серы, по-видимому, не обязательно включать любые d -орбитали S при расчетах свойств основного состояния, но для некоторых возбужденных состояний такое включение необходимо. Конечно, чем больше базисный набор, тем лучше представление МО, и в предельном случае, когда базис образует полный набор, мы получаем истинные хартри-фоковские МО ССП. Однако обычно необходим компромисс между желанием достигнуть большей точности и необходимостью экономии машинного времени.

В методе, предложенном Бойсом¹³, каждая χ_i строится в виде аналогичного линейного разложения, но базисный набор состоит из гауссовых функций с обычной угловой частью в виде сферической гармоники и радиальной частью в форме $r^n \exp(-\xi r^2)$, где r отсчитывается от начала координат, находящегося у соответствующего ядра. Огромное преимущество гауссовых функций по сравнению с ФСТ вида $r^n \exp(-\xi r)$ состоит в том, что произведение двух гауссовых функций, относящихся к различным центрам, выражается просто в виде суммы ограниченного числа гауссовых функций. Благодаря этому любой интеграл, даже включающий два и более центров, может быть вычислен аналитически. Однако мы знаем, что истинные атомные орбитали должны иметь экспоненциальный характер и для адекватного представления одной экспоненциальной функции необходимо взять до пяти гауссовых, что является помехой для их использования. Так, двухэлектронный интеграл, содержащий четыре атомных орбитали,

$$\int \Phi_a^*(1) \Phi_b^*(2) 1/r_{12} \Phi_c(1) \Phi_d(2) d\tau_1 d\tau_2$$

превращается в сумму $5^4 = 625$ интегралов с гауссовыми функциями. Был предложен ряд хитроумных методов, позволяющих сократить число орбитальных экспонент в множителе $\exp(-\xi r^2)$, но и получающиеся при этом сжатые базисные наборы с фиксированными коэффициентами неизбежно содержат намного больше функций, чем соответствующие наборы из ФСТ.

Исторически сложилось так, что в 1950-е годы большинство расчетов было выполнено с ФСТ, в 1960-е годы предпочтение было отдано гауссовым функциям (ГФ), а с начала 1970-х годов благодаря большим возможностям появившихся вычислительных машин и более совершенным методам программирования наметилось постепенное возвращение к ФСТ. Положение в наибольшей мере определяет наличие программ. Составление программы, содержащей от 2000 до 20 000 карт в зависимости от используемого метода, представляет труднейшее дело. Составление первой большой программы, использующей ФСТ, заняло около 15 лет. Последующие программы потребовали значительно меньше времени, но и они представляли столь огромное предприятие, что существует только с полдюжины действительно больших программ первого класса.

Из всего сказанного ясно, что главной частью определения молекулярной волновой функции является вычисление большого числа различных интегралов. Но это не единственная часть. После того как все интегралы оценены, остается еще задача определения коэффициентов в разложении МО $\chi_i = \sum C_{ri} \varphi_r$. Поскольку большинство расчетов основано на вычислении энергии, задача решается, как описано выше, с помощью вариационного принципа Рэлея. Энергия, соответствующая полной волновой функции Ψ выражается через соотношение Рэлея $\int \Psi^* H \Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau$ и может быть записана в форме P/Q , где P и Q — полиномы четвертой степени по всем C_{ri} . Мы подбираем эти коэффициенты так, чтобы для каждого C_{ri} , $(\partial/\partial C_{ri}) (P/Q) = 0$. Формализм этой процедуры изложен в работе Рутана¹⁴, которая в настоящее время лежит в основе почти всех работ в этой области, независимо от того используются ГФ или ФСТ. Другой возможностью, которая не была пока исследована достаточно полно, является использование сферических гауссовых функций в форме $\exp\{-\xi_j(r-r_j)^2\}$, помещаемых в каждую точку пространства, где предполагается заметная электронная плотность. В этом случае необходимо отдельно варьировать наборы ξ_j и r_j . Таким путем мы избавляемся от всех угловых членов в любой орбитали, но за счет введения еще большего базисного набора.

6. Несколько слов об интегралах

Проблема вычисления интегралов является определяющей в области молекулярных расчетов. Для базисного набора, содержащего n функций, число интегралов составляет приблизительно n^4 . Это приводит к очень быстрому увеличению затрат времени. Так Клементи¹⁵ при изуче-

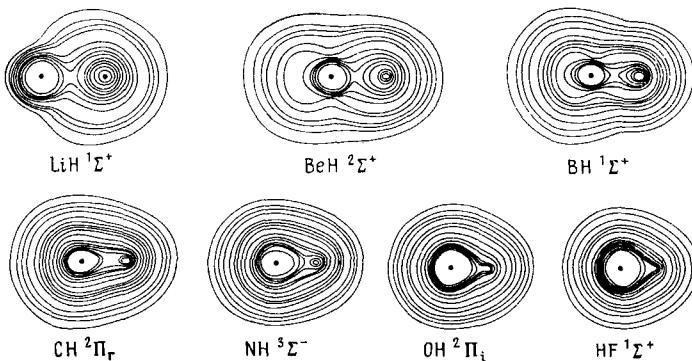


Рис. 3. Карты полной электронной плотности для гидридов HX , где X изменяется от Li до F (из работы Бейдера с сотр.¹⁶)

ния взаимодействия NH_3 с HCl (с целью объяснения водородной связи в $\text{H}_3\text{N}-\text{H} \dots \text{Cl}^-$) потребовалось оценить для построения поверхности потенциальной энергии этой реакции $3 \cdot 10^9$ интегралов. В некоторых работах (пока неопубликованных), рассматривающих взаимодействие двух оснований в цепи нуклеиновой кислоты, общее число интегралов составляет 10^{12} и требует около 200 часов машинного времени. Но если такое время в нашем распоряжении имеется и в рассмотрение надлежащим образом включено взаимодействие конфигураций, то в ряде случаев можно достигнуть точности, приближающейся к необходимой для описания химических свойств. На рис. 3, взятом из работы Бейдера и др.¹⁶, приведены карты электронной плотности гидридов HX , где X изменяется

вдоль периода от Li к F. В LiH более электроотрицательный характер H по сравнению с Li приводит к частично ионному характеру Li^+H^- с валентными электронами, движущимися преимущественно вокруг протона. По мере продвижения к F увеличение электроотрицательности атома X изменяет направление смещения заряда, приводя в результате к тому, что у HF наличие протона становится лишь небольшим возмущением для аниона F^- . Диаграммы, подобные приведенным на рис. 3, дают много сведений, полезных для химии. Более того, поскольку они фактически описывают одноэлектронные свойства, являясь диагональными элементами одночастичной матрицы плотности, точность их, несомненно, велика и много больше, чем точность определения любого двухэлектронного свойства, например, среднего расстояния между электронами $\langle r_{12} \rangle$, которое зависит от двухчастичной матрицы плотности.

7. Дальнейшие приближения

Непомерная сложность полных расчетов привела к появлению различных приближений, предназначенных для ограничения числа необходимых интегралов. Прежде чем перечислить некоторые из приближений, хорошие обзоры которых можно найти в статье Джраффе¹⁷ и книге Попла и Бевериджа¹⁸, следует указать, что любое упрощение такого рода исключает всякие возможные претензии на абсолютную точность. Получение хороших результатов не исключено, но, в общем, они будут достигнуты только при соответствующем выборе значений некоторых фундаментальных параметров (главным образом, атомных и молекулярных интегралов) путем обращения к экспериментальным данным для одной или двух молекул с последующим использованием этих параметров для других молекул. Конечно, имеется значительная свобода выбора параметров, что приводит к существованию почти такого же числа наборов параметров, сколько исследователей работает в этой области. Тем не менее, этими методами могут быть получены такие важные молекулярные свойства, как потенциалы ионизации, дипольные моменты и частоты поглощения с достаточной степенью надежности для того, чтобы подтвердить отнесение электронных переходов или потенциалов ионизации молекулы.

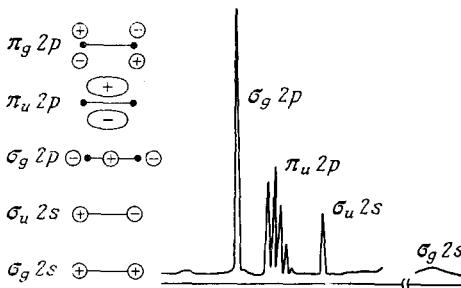
ТАБЛИЦА 2
Потенциалы ионизации CO

МО	5 σ	1 π	4 σ
Вычисленные ПИ, эв	13,79	16,66	20,68
Экспериментальные ПИ, эв	14,01	16,58	19,70

В табл. 2 приведен пример работы такого рода, который демонстрирует соответствие между тремя верхними потенциалами ионизации (ПИ) молекулы CO с волновой функцией Рэнзила¹⁹ и экспериментальными данными. Эти ПИ определены по теореме Кулменса²⁰, согласно которой ПИ полагаются численно равными хартри-фоковскому параметру ϵ_i (орбитальной энергии) для соответствующей МО. Если в каждом случае провести отдельные вычисления для основного и возбужденных состояний, то результаты, возможно, будут даже лучше. Тем не менее согласие данных, приведенных в табл. 2, таково, что можно не сомневаться в интерпретации измеренных потенциалов ионизации. В связи с разработкой в последнее время улучшенной фотоионизационной техники для экспери-

ментального измерения ПИ внутренних электронов (фотоэлектронные спектры) эти результаты приобретают все большее значение. Большое значение такого подхода демонстрирует рис. 4, на котором приведен фотоэлектронный спектр молекулярного азота N_2 . Согласно рассмотренным выше принципам валентные электроны N_2 будут описываться в методе МО как $2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4$. Если это описание правильно, то должны наблюдаться четыре ПИ, значения которых могут быть вычислены. Рис. 4 показывает существование и положение всех четырех ПИ. Таким образом, подтверждается правильность теоретического описания и достигается положение, когда мы действительно можем говорить о понимании этой молекулы.

Рис. 4. Фотоэлектронный спектр N_2 , возбужденный линией 584 Å атома Не, в котором наблюдается ионизация со всех четырех молекулярных орбиталей валентной оболочки



Теперь следует кратко остановиться на приближениях, на которые мы ссылались выше и которые позволяют получить сведения подобного типа для более сложных молекул, однако за более полным обзором нужно обратиться к работам Джраффе¹⁷ и Попла и Бевериджа¹⁸.

Приближение Уэлланда. Уэлланд²¹ предположил, что резонансный интеграл $\beta_{\mu\nu}$ между атомными орбиталями φ_{μ} и φ_{ν} , относящиеся к различным атомам, может быть принят пропорциональным простому интегралу перекрывания $\int \varphi_{\mu}\varphi_{\nu} dt$ между φ_{μ} и φ_{ν} . Это довольно грубое упрощение, которое было «улучшено» рядом авторов, включая Вольфсберга и Гельмгольца, Матага и Нишимото, Линденберга и других.

Приближение Малликена. Другой тип приближения был предложен Малликеном²², который указал, что число интегралов, включающих два или более различных центров, может быть уменьшено, если ввести приближение $\varphi_{\mu}\varphi_{\nu} = \frac{1}{2}S_{\mu\nu}(\varphi_{\mu}^2 + \varphi_{\nu}^2)$. Это сводит все двухэлектронные многоцентровые интегралы просто к кулоновским интегралам типа $\int\{\varphi_{\mu}^2(1)\varphi_{\nu}^2(2)/r_{12}\}dt_1dt_2$, которые все легко вычисляются точно. Этот метод получил развитие в работах Лёвдина, Рюденберга и Коулсона с Керсли.

Приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП) Паризера — Парра — Попла. Еще более грубым, чем приближение Малликена, является приближение, в котором пренебрегают всеми членами $\varphi_{\mu}\varphi_{\nu}$, если они относятся к одному и тому же электрону, а φ_{μ} и φ_{ν} являются орбиталями разных атомов. Это приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП). Оно связано с работами Паризера и Парра²³ и Попла²⁴. Пренебрежение всеми такими членами в интегралах делает необходимой новую параметризацию, для которой имеется много различных возможностей выбора.

Приближение ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием). Приближение НДП Паризера — Парра — Попла было первоначально предложено для π -электронов, в плоских молекулах, в которых оно было использовано для тех МО, которые имеют узловую плоскость, совпадающую с плоскостью молекулы. Но несколькими го-

дами позднее оно было распространено Поплом и сотр.²⁵ (см. также¹⁸) на π - и σ -орбитали и включало значения, равные 0 для интегралов перекрывания $S_{\mu\nu}$. Оно существует в двух формах ППДП/1 и ППДП/2 в зависимости от значений, приписываемых некоторым одноэлектронным интегралам.

Приближение ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием). Уже Попл и сотр.²⁶ указывали, что приближение ППДП столь грубое, что не допускает удовлетворительного обсуждения спиновой плотности. Этот вопрос можно включить в рассмотрение, если сохранить дифференциальное перекрывание в одноэлектронных интегралах и пренебречь им в двухэлектронных. Такой подход, вероятно, является лучшим компромиссом между включением, с одной стороны, всех интегралов и пренебрежением, с другой стороны, в гамильтониане всеми членами с r_{12} . В книге Попла и Бевериджа¹⁸ приведены полные программы на языке Фортран IV приближений ППДП и ЧПДП.

Другие приближения. Существует много других вариантов метода НДП, носящих названия такие, как ПДДП (пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием), модифицированный метод ЧПДП и т. д. В частности, с помощью одного из них Дьюар и Клопман²⁷ смогли вычислить абсолютные значения теплот образования ΔH_f для больших серий углеводородов со средним отклонением только в 2—3 ккал от измеренных значений.

8. Пример пиррола

В качестве примера, который продемонстрирует, какого рода заключения возможны в настоящее время, рассмотрим следующий (взят из работы Клементи 1968 г.²⁸). Это плоская циклическая молекула пиррола с формулой C_4H_4NH . Она имеет симметрию C_{2v} и содержит 36 электронов, так что 18 орбиталей являются дважды заполненными. Из них 15 имеют симметрию σ (т. е. являются симметричными относительно отражения в плоскости молекулы), причем 9 относятся к представлению a_1 и 6 к b_2 . Три другие МО имеют π -симметрию, причем две из них типа b_1 и одна типа a_2 . Каждая АО представлена в виде линейной комбинации пяти гауссовых функций, кроме 1s орбитали водорода, для которой, по-видимому, достаточно трех членов. Варьируемые коэффициенты разложения получены с помощью обычного вариационного метода Рутана. Из этих коэффициентов следует, что атом азота, имевший электронную конфигурацию $1s^22s^22p\sigma^12p\pi^2$ приобретает конфигурацию $1s^22s^{1,37}2p\sigma^22p\pi^{1,38}$. Таким образом, в результате образования молекулы атом N приобретает добавочных 0,41 электрона; но это происходит в результате получения 0,75 σ -электронов и потери 0,34 π -электронов, причем сопровождается частичным $s \rightarrow p$ возбуждением. Помимо того, что этот пример показывает недооценившуюся ранее необходимость включения в хороший расчет всех электронов (в том числе σ), он позволяет нам приступить к обсуждению реакционной способности пиррола, химических сдвигов протона в спектрах ЯМР, длин связей и многих других свойств.

9. Мысли о будущем

Весьма заманчиво размышлять о вероятных путях будущего развития науки²⁹. Очевидно, что должно возрастать число расчетов типа, описанного для пиррола. Однако тот закон, что затрачиваемые усилия возрастают как n^4 , заставляет предположить, что системы с более чем 100 электронами, потребуют некоторых дополнительных приближений.

Сейчас уже имеется программа, в которой можно передвигать атом в новое положение или даже полностью удалить из молекулы. Развитие этой программы таким образом, чтобы иметь возможность перемещать группы атомов, необходимо для рассмотрения большинства химических реакций. Действительно, хотя основной перспективой развития, наверняка, должен оставаться метод молекулярных орбиталей, необходимо создание подходящей разновидности метода, с помощью которой МО важных групп таких как CH_3 или $-\text{C}_6\text{H}_5$ могли быть перенесены из одной молекулы в другую с минимумом модификаций. Без такой модификации, которая представляет собой разновидность приближения ЛКМО (линейной комбинации МО) трудно найти оправдание для молекулярных расчетов, включающих более чем 100 электронов, с финансовой точки зрения. В рамках перечисленных выше приближений необходима также разработка подходящей методики исследования изменений системы во времени. Несомненно, это и многое другое будет сделано. Еще 15 лет назад никто не мог мечтать ни о столь подробном описании пиррола, как упомянуто выше, ни о составлении карт электронной плотности, изображенных на рис. 3. Однако к наибольшим успехам должны привести объединенные усилия как математиков и физиков-теоретиков, так и химиков, теоретиков и экспериментаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. E. Phillips, Phys. Rev., **125**, 1981 (1962).
2. F. Weinhold, J. Math. Phys., **11**, 2127 (1970).
3. J. Midtdal, Phys. Rev., **A 138**, 1010 (1965).
4. J. Lindberg, Chem. Phys. Lett., **1**, 39 (1967).
5. W. A. Little, Phys. Rev., **A 134**, 1416 (1964).
6. W. E. Moffitt, Proc. R. Soc., **A 210**, 224 (1951).
7. T. Kato, Comm. pure appl. Math., **10**, 151 (1957).
8. R. A. Buckingham, H. S. Massey, S. R. Tibbs, Proc. R. Soc., **A 178**, 119 (1941).
9. H. M. James, A. S. Coolidge, J. Chem. Phys., **1**, 825 (1933).
10. W. Kolos, L. Wolniewicz, J. Chem. Phys., **49**, 404 (1968).
11. C. A. Coulson, Proc. Camb. Phil. Soc., **34**, 204 (1938).
12. A. C. Wahl, Science, **151**, 961 (1966).
13. S. F. Boys, Proc. R. Soc., **A 200**, 542 (1950).
14. C. C. Roothaan, Rev. mod. Phys., **23**, 69 (1951).
15. E. Clementi, J. Chem. Phys., **46**, 3851 (1967).
16. R. W. Bader, I. Keaveny, P. E. Cade, J. Chem. Phys., **47**, 3381 (1967).
17. H. Jaffé, Accounts of Chem. Res., **2**, 136 (1969).
18. J. A. Pople, D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, N. Y., 1970.
19. B. J. Ransil, Rev. mod. Phys., **32**, 239, 245 (1960).
20. T. A. Koopmans, Physica, **1**, 104 (1933).
21. G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2025 (1941).
22. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., **46**, 497 (1949).
23. R. Pariser, R. G. Parr, J. Chem. Phys., **21**, 466, 767 (1953).
24. J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., **49**, 1375 (1953).
25. J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, J. Chem. Phys., **43**, 129 (1965).
26. J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, Там же, **47**, 2026 (1967).
27. M. J. S. Dewar, G. Klopman, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3089 (1967).
28. E. Clementi, Chem. Rev., **68**, 341 (1968).
29. E. Clementi, Int. J. Quantum Chem., **3S**, 179 (1969).

Оксфордский университет,
Англия